

Matematikai modell kidolgozása polimer kompozitok hővezetési tényezőjének becslésére

Development of mathematical model to estimate the effective thermal conductivity of polymer composites

SUPLICZ András, SZABÓ Ferenc, Dr. KOVÁCS József Gábor

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék,
H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3., 00 36-1-463-1440,
e-mail: suplicz@pt.bme.hu, szabof@pt.bme.hu, kovacs@pt.bme.hu

Abstract

In this work a mathematical model and related measurement methods were developed, to estimate precisely the thermal conductivity of the particle filled polymer composites. The applicability of the model was proved on 20, 40 and 60 vol% boron nitride filled composites with polypropylene homopolymer matrix. According to the measurements it was stated that the new model are in good agreement with the experimental data.

Összefoglalás

Munkánk során új mérési módszereket és matematikai modellt dolgoztunk ki, amelyek segítségével nagy pontossággal előrejelezhető a részecskével töltött, polimer mátrixú kompozit anyagok hővezetési tényezője. A modell alkalmazhatóságát polipropilén homopolimer mátrixú, 20, 40 és 60 vol% bór-nitriddel töltött kompozit anyagokon bizonyítottuk. A vizsgálatokból megállapítható, hogy a modell alapján számítható értékek jó egyezést mutatnak a mért értékekkel.

Kulcsszavak

bór-nitrid, hővezetési tényező, hővezető polimerek, kompozit, modellezés

1. BEVEZETÉS

Köztudott, hogy a polimer anyagok rossz hővezető képességgel rendelkeznek, ezért gyakran alkalmazzák őket hőszigetelő anyagként [1]. Azonban az utóbbi években egyre nagyobb igény mutatkozik olyan új, innovatív anyagok kifejlesztésére is, amelyek egyesítik a polimerek előnyös tulajdonságait (kis sűrűség, jó korrózió- és vegyszerállóság, fajlagosan alacsony feldolgozási költségek, stb.) a fémek és kerámiák jó hővezető képességével. Ezeket az anyagokat főként az elektronikai ipar tudja hasznosítani, ahol a berendezések üzemeltetése közben keletkezett nagy mennyiségű hőt hatékonyan el kell vezetni [2]. Eddig a hő elvezetésére fémeket alkalmaztak, de ezek hátrányos tulajdonsága, hogy a végtermék össztömegét nagymértékben megnövelik, valamint fajlagosan költségesebb és bonyolultabb a feldolgozásuk a polimerekhez viszonyítva. Ezek a fémek bizonyos esetekben helyettesíthetők jó hővezető képességgel rendelkező polimer kompozitokkal. A hővezető kompozitokban a polimer mátrix mellett második fázisként főként fém, kerámia vagy szén alapú részecskéket alkalmaznak [3]. A felhasználás tekintetében fontos, hogy ezeknek az anyagoknak a hővezető képességét előre jelezhessük, valamint meghatározhassuk az adott követelmény teljesítéséhez szükséges töltőanyag mennyiséget. A kompozit anyagok hővezetési tényezőjének előrejelzésére számos elméleti modell létezik. Ilyen a kompozitok méretezésénél alkalmazott klasszikus keverék- és fordított keverékszabály, a geometriai közép modell, valamint a Maxwell, Bruggeman, Cheng-Vachon, Hamilton-Crosser és Meredith-Tobias elméleti modellek. Ezek hátránya, hogy gyakran alulbecslik a valós értékeket és csak kis töltőanyag tartalom esetén alkalmazhatók [4].

Munkánk során a keverékszabályt alapul véve kidolgoztunk egy összefüggést, amellyel a polimer kompozit anyagok hővezetési tényezője nagy pontossággal becsülhető a töltőanyag tartalom

függvényében. A töltőanyagok hővezetési tényezőjének meghatározásához saját fejlesztésű eszközt készítettünk és kidolgoztunk több, a mérések kiértékeléséhez szükséges összefüggést. A modell alkalmazhatóságát bór-nitriddel töltött polipropilén homopolimer mátrixú kompozitokkal igazoltuk.

2. ANYAGOK, BERENDEZÉSEK, MÓDSZEREK

2.1 Felhasznált anyagok

A kompozitok mátrixanyagának a Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt. (Magyarország) által gyártott H145 F típusú homopolipropilént (PP) választottuk. A hővezető képesség javítására HeBoFill 482 típusú bór-nitrid (BN) töltőanyagot (Henze BNP GmbH, Németország) alkalmaztunk. A BN lemezes szerkezetű, a lapkák átlagos átmérője 3-5 μm .

A 20, 40 és 60 vol% BN tartalmú, PP mátrixú kompozitokat belső keverővel állítottuk elő 230°C-on, 20 percig tartó 25 1/perc-es keverési sebesség mellett. Az elkészített kompozitokból fűthető prés segítségével 30 mm átmérőjű, 10 mm vastag hengereket préseltünk 230°C-on.

2.2 Matematikai modell

A részecskékkel töltött polimer mátrixú kompozit anyagok hővezetési tényezőjének előrejelzésére kidolgoztunk egy új modellt, amelynek az alapját a kompozittechnikában jól ismert keverékszabály képezi. Az alapmodell kiterjesztése során a következő megállapításokat vettük figyelembe:

- a töltőanyag tartalom 0 és az elméletileg elérhető maximum (φ_{\max}) között változik,
- a kompozit anyag hővezetési tényezője a mátrixanyag és a töltőanyag tömbi formájára vonatkozó hővezetési tényezője között változik,
- a töltőanyag tartalom és a hővezetési tényező között nem-lineáris kapcsolat áll fent.

Ezek alapján a kompozit anyag hővezetése és a töltőanyag tartalma között a következő összefüggés írható fel:

$$\lambda_c = \lambda'_m \cdot \left[1 - \left(\frac{\varphi}{\varphi_{\max}} \right)^C \right] + \lambda'_f \cdot \left(\frac{\varphi}{\varphi_{\max}} \right)^C, \quad (0 \leq \varphi \leq \varphi_{\max}), \quad (1)$$

ahol λ_c [W/mK] a kompozit, λ'_m [W/mK] a mátrixanyag és λ'_f [W/mK] a töltőanyag effektív hővezetési tényezője, φ [vol%] a töltőanyag-tartalom, φ_{\max} [vol%] az általam kifejlesztett új mérési módszerekkel meghatározott maximális töltőanyag-tartalom, C [-] pedig a töltőanyag szemcsékre jellemző láncalkotó képesség és alaktényező faktora.

2.3 Mérési módszerek

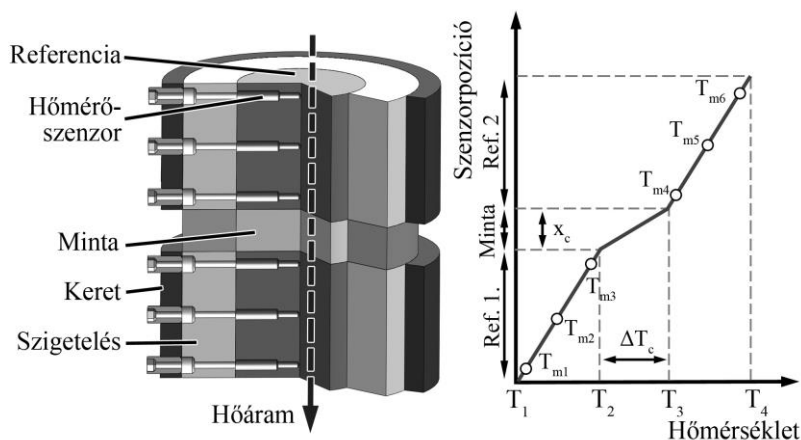
A számításokhoz szükséges anyagi paraméterek, úgymint a kompozitokban elérhető maximális töltőanyag-tartalom és a töltőanyagok effektív hővezetési tényezőjének meghatározására új mérési módszereket dolgoztunk ki. Az elméletileg elérhető töltőanyag-tartalom mérése során a töltőanyagot két ismert hővezetési tényezőjű henger között préseltük egy zárt térben (1. ábra). A hengerek elmozdulásából, a zárt tér méreteiből és az alkalmazott töltőanyag sűrűségéből számítani tudtuk az egyes nyomásértékekhez tartozó relatív sűrűségeket. Az elérhető maximális töltőanyag tartalmat a mérési eredményekre illesztett logisztikus görbe alapján határoztuk meg, ahol a végtelen nagy nyomás mellett kiadódó relatív sűrűség adja a keresett értéket:

$$RD_p = [2 \cdot RD_0 - RD_\infty] + 2 \cdot \left[\frac{RD_0 - RD_\infty}{1 + e^{-a \cdot p^b}} \right], \quad (0 \leq p \leq \infty), \quad (2)$$

ahol RD_0 [-] a relatív sűrűség préseletlen állapotban, RD_∞ [-] a relatív sűrűség végtelen nagy nyomás mellett, p [bar] a mintára ható nyomás a és b [-] pedig illesztési paraméterek. A töltőanyagok effektív hővezetési tényezőjét az egyes nyomásértékeken regisztrált hővezetési tényezőkre illesztett logisztikus görbéről határoztuk meg:

$$\lambda'(p) = \lambda'_\infty \frac{1 - e^{-g \cdot p^h}}{1 + e^{-g \cdot p^h}}, \quad (0 \leq p \leq \infty), \quad (3)$$

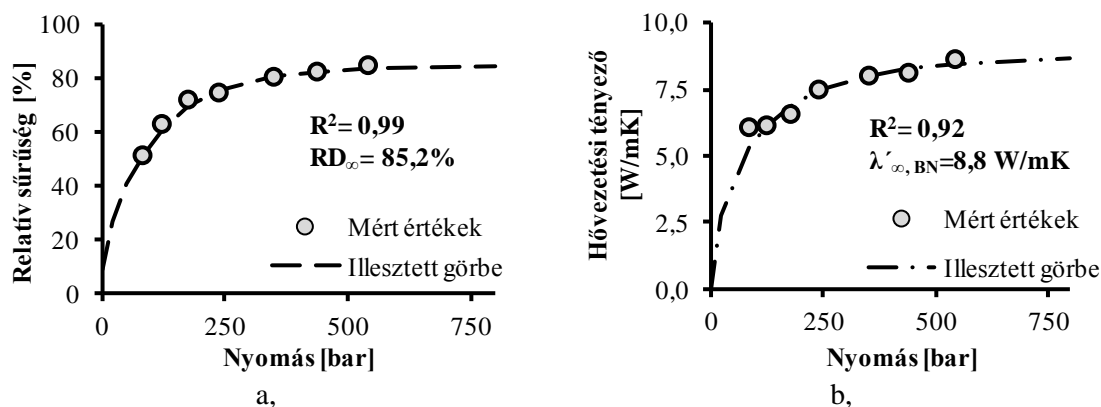
ahol λ'_{∞} [W/mK] a töltőanyag effektív hővezetési tényezője, p [bar] a mintára ható nyomás, g és h [-] pedig adatillesztési paraméterek. A hővezetési tényezőket az 1. ábrán látható berendezés segítségével határoztuk meg, amely az „összehasonlítás” elven működik. A mérés során a mintában és az ismert referenciában kialakuló hőmérséklet gradiensek arányából számítható a minta hővezetési tényezője.



1. ábra
Hővezetésmérő berendezés elvi vázlata

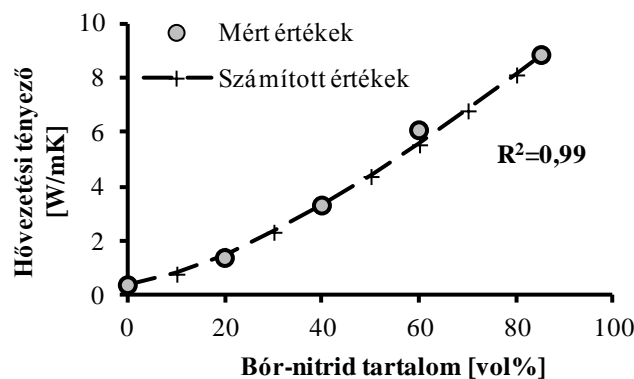
3. EREDMÉNYEK

A bór-nitridre jellemző maximális töltőanyag-tartalom és hővezetési tényező meghatározásához 0 és 550 bar nyomásértékek között végeztünk méréseket a kifejlesztett mérőeszközzel. A mért értékekre a (2) valamint (3) összefüggéseket illesztettük (2./a ábra). A BN relatív sűrűsége 0 bar nyomáson 28,1% volt, amíg a számítások alapján végtelen nagy nyomás esetén 85,2%. Ez utóbbi érték tekinthető az elméletileg elérhető töltőanyag-tartalomnak. A minta felületére ható nyomások függvényében regisztrált hővezetési értékeket a 2./b ábra mutatja. Látható, hogy már kis nyomásértékek esetén is jelentősen megnő a préselt por hővezetési tényezője, ugyanis a részecskék egyre közelebb kerülnek egymáshoz, és egyre több kontaktus jön létre köztük. Az illesztett görbe alapján a BN töltőanyagra jellemző hővezetési tényező 8,8 W/mK.



2. ábra
A töltőanyag relatív sűrűsége (a) és hővezetési tényezője (b) a mintára ható nyomás függvényében

A 0, 20, 40 és 60 vol% BN tartalmú, polipropilén mátrixú kompozitok hővezetési tényezőjét a már ismertetett mérőberendezéssel határoztuk meg. A mérés eredményei a 3. ábrán láthatók. A mátrixanyag hővezetési tényezője 0,36 W/mK, amíg a töltött rendszereké rendre 1,36; 3,29 és 6,06 W/mK. Szintén a 3. ábra mutatja az újonnan kidolgozott hővezetési tényező modell eredményeit. Látható, hogy a modell nagy pontossággal leírja a kompozit anyagok hővezetési tényezőjét a töltőanyag tartalom függvényében, a korrelációs együttható (R^2) 0,99-re adódott. A görbeillesztés alapján a modell töltőanyag szemcsékre jellemző láncalkotó képesség és alakú tényezője (C) 1,4-re adódott.



3. ábra

A kompozitok hővezetési tényezője a töltőanyag tartalom függvényében

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A polimer kompozitok hővezetési tényezőjének előrejelzésére számos elméleti modell létezik, de ezek nagy hátránya, hogy gyakran alulbecslik a valós értékeket és csak kis töltőanyag tartalom esetén alkalmazhatók. Munkánkban egy olyan új matematikai modellt dolgoztunk ki, amelyek alapját a kompozittechnikában jól ismert keverékszabály képezi. A számításokhoz szükséges anyagparaméterek, úgymint az elméletileg elérhető maximális töltőanyag-tartalom és a töltőanyag tömbi formájára vonatkozó hővezetési tényezőjének meghatározásához új mérési módszereket dolgoztunk ki. Az elmélet alkalmazhatóságának bizonyításához polipropilén mátrixú, 20, 40 és 60 vol% bór-nitrid tartalmú kompozitokat állítottunk elő, amelyek hővezetési tényezője rendre 1,36; 3,29 valamint 6,06 W/mK volt. A kifejlesztett módszerek segítségével megmértük a bór-nitridre vonatkozó jellemző értékeket, amely alapján az elméletileg elérhető maximális töltőanyag-tartalom 85,2% és a hővezetési tényező pedig 8,8 W/mK. Ezeket az adatokat felhasználva bebizonyítottuk, hogy az általunk kidolgozott modellt nagy pontossággal előrejelzi a kompozitok hővezetési tényezőjét a töltőanyagtartalom függvényében.

Köszönetnyilvánítás

A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA PD 105995) anyagi támogatásáért. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP -4.2.2.B-10/1-2010-0009 program támogatja.

Irodalmi hivatkozások

- [1] Z. Han, A. Fina, Thermal conductivity of carbonnanotubes and their polymer nanocomposites: A review, Progress in Polymer Science, 2011/36, 914-944.
- [2] W. E. Jones, J. Chiguma, E. Johnson, A. Pachamuthu, D. Santos, Electrically and Thermally Conducting Nanocomposites for Electronic Applications, Materials, 2010/3, 1478-1496.
- [3] J. G. Kovacs, A. Suplicz, Thermally conductive polymer compounds for injection moulding: The synergetic effect of hexagonal boron-nitride and talc, Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013/32, 1234-1240.
- [4] M. X. Shen, Y.X. Cui, J. He, Y. M. Zhang, Thermal conductivity model of filled polymer composites. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2011/18, 623-631.